



TITLE:

Theoretical Investigation of the Efficiency of
Electron Tunneling by Evaluating the
Exchange Interaction of Organic Radicals(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nishizawa, Shohei

CITATION:

Nishizawa, Shohei. Theoretical Investigation of the Efficiency of Electron Tunneling by Evaluating the Exchange Interaction of Organic Radicals. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19749>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	西澤 尚平
論文題目	Theoretical Investigation of the Efficiency of Electron Tunneling by Evaluating the Exchange Interaction of Organic Radicals（有機ラジカル間の交換相互作用の評価による分子内電子トンネリング効率の理論化学的研究）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、閉殻分子から構成される分子ワイヤ並びに分子スイッチの性能評価手法の確立を目的として量子化学計算に基づくビラジカル内の交換相互作用の解析を通して分子内の電子・スピン輸送効率の評価法の構築に関する研究をまとめたものであって、7章からなっている。</p> <p>第1章は <i>p</i>-phenylene(OPP)と phenylene ethynylene(OPE)の分子コンダクタンス G の分子長 l に対する減衰定数βを評価することを目的として、両者からなる分子ワイヤの両端にニトロニルニトロキシド (NN) とベルダジル (VER) を結合させることによりビラジカル系を構築した。これらの系における分子内交換相互作用 J の l に対するβを分子ユニットを一つずつ増やすごとに J を計算することにより求めた。計算手法は Broken-Symmetry Unrestricted Density Functional Theory(BS-UDFT)法を用いた。OPP に関してβは 0.42\AA^{-1}、OPE に関しては 0.24\AA^{-1} と計算され、それぞれの分子ユニットにおける既知の G のβと良い一致を見せた。また NN は VER よりも J が大きい、β に影響を与えないことがわかった。</p> <p>第2章ではβを評価する分子ユニットを前章の2つから7つに増やし、J のβと G のβ が等しいことを確かめることにした。分子ユニットは OPP、OPE の他に phenylene vinylene (OPV), phenylene imine (OPI), bicyclo [1,1,1] pentane(BCP), β, <i>meso</i>,β-triply-fused porphyrin(TFP), そして <i>meso</i>,<i>meso</i>-linked porphyrin(MLP)を採用した。前章からアリルラジカルならばスピン種依存性が観察されなかったことから NN を採用した。計算されたβは OPP, OPE, OPV, OPI, BCP, TFP, そして MLP に対してそれぞれ 0.41\AA^{-1}, 0.25\AA^{-1}, 0.22\AA^{-1}, 0.32\AA^{-1}, 0.77\AA^{-1}, 0.03\AA^{-1},そして 0.65\AA^{-1},と計算され、G のβと良い一致を見せた。特に TFP に関して、G のβは 0.02\AA^{-1} という小さな値が報告されているが、この小さな値を再現できたことは本手法の精密さを端的に表している。また本章では BS 解におけるスピン密度の分子長依存性を調べ、スピン密度の減衰と J のβに相関がみられることが観察された。</p> <p>第3章では J と G の類似性を二面角依存性についても計算化学的に確かめることにした。二面角 θ について G は $G=G_0\cos^2\theta$なる関係式が成立することが報告されている。J と G が同一の物理的描像に基づくのなら J も $J=J_0\cos^2\theta$なる関係式を満たすはずである。Biphenyl と 2,2'-bithiophene の両端に NN もしくは VER を結合させ計4種類のビラジカル系を構築した。2つの芳香族環の二面角を 0° から 90° まで 15° 刻みで変化させそのたびに J を計算した。2,2'-bithiophene は C_2 対称性がないので 0° から 180° まで 15° 刻みで変化させて同様に計算した。4 種類の系における計算結果はすべて $J=J_0\cos^2\theta$なる関係式に従うことがわかった。またこの関係式はスピン種に依存しないので、2つの芳香族環同士のπ共役の相互作用の角度依存性を本手法で評価できることがわかった。</p> <p>第4章では今まで物性評価が進んでいなかったキノイド構造の電子移動性能を前3章で用いた手法を応用することで評価することが出来たことを報告している。芳香族性の thiophene とそれを酸化した thiophene-<i>S,S</i>-dioxide を、βを評価する分子ユニットに選び、分子ワイヤの両端にラジカルを結合させてビラジカル系を構築した。Thiophene-<i>S,S</i>-dioxide はキノイド構造が安定であることが田中らにより報告されてい</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	西澤 尚平
<p>るため、キノイド構造の物性を探る上で最適な分子であると考えられた。キノイド構造を有するビラジカルを安定化するために従来の NN の代わりにアリル型の NN (allylNN) を設計し、分子ワイヤの両端に結合させた。Thiophene のβに関しては両端に NN を結合させることで 0.23 \AA^{-1} と計算された。これは既報の G のβと良い一致を見せた。一方で thiophene-<i>S,S</i>-dioxide に関しては allylNN を両端に結合させることでキノイド構造を保持したままビラジカル構造を安定化させることに成功した。thiophene-<i>S,S</i>-dioxide のβは 0.09 \AA^{-1} と計算され、olefin で報告されている電子移動のβと良い一致を見せた。</p> <p>第 5 章では分子スイッチとして有望なジアリールエテン(DAE)の物性値の光スイッチング効率(SE)を前 1,2,4 章で取り扱ったβの観点から論じている。3-thienyl 型の DAE(3T), 3-thienyl 型の酸化型 DAE(3TSO₂), 2-thienyl 型の DAE(2T), そして 2-thienyl 型の酸化型 DAE(2TSO₂)の種類の DAE を用意し、両端に NN を結合させることでビラジカル系を構築した。開環体・閉環体それぞれに対して NN 間に働く J を計算し SE を算出した。SE は 3T で 400 という最も大きな値が観察され、2T 並びに 2TSO₂ で 1/30 という最も小さな値が観察された。次にこの SE の序列を開環体と閉環体のβの差の観点から説明することを試みた。4 種類の DAE の開環体・閉環体それぞれのβを計算するために計 12 種類の DAE のオリゴマーの両端に NN もしくは allylNN を結合させたビラジカル系を構築した。NN ないし allylNN を分子のトポロジーの安定性を考慮して使い分けることで 4 種類の DAE の開環体・閉環体それぞれのβを求めることに成功した。開環体・閉環体それぞれにおける J の分子長依存性の式を SE の定義式に当てはめることで $SE = \exp(\Delta\beta l)$ なる関係式を導いた。先に得られた開環体・閉環体それぞれのβを代入すると、3T の SE は約 240 と最大の値を取り、2T 並びに 2TSO₂ に関しては 1/20 と最小の値をとることから、先に観察された SE の序列をβの観点から説明することに成功した。また 3T がスイッチング分子として最も有用であることが示された。</p> <p>第 6 章では J と、非線形光学特性の一つである第一超分極率の SE それぞれを最大にする DAE のトポロジーを計算化学の観点から論じている。di(3-thienyl)DAE, di(2-thienyl)DAE, そして 2,5-substituted di(3-thienyl)DAE とそれぞれを酸化した計 6 種類の DAE を取り上げて、それぞれの超分極率と J の SE を計算した。J の SE に関しては di(3-thienyl)DAE が最も大きく、di(2-thienyl)DAE, そして 2,5-substituted di(3-thienyl)DAE が約 1/10~1/30 と最も小さいことがわかった。一方で、超分極率の SE はすべての DAE に対してすべて 10 あるいは 1/10 より小さい値となり J の SE と比べて小さい値になることが分かった。また、2,5-substituted di(3-thienyl)DAE に関しては、J の SE に関しては両端に結合させた NN 間のπ-共役によってスイッチングの方向が決定されるのに対し、超分極率の SE に関しては DAE 本体のπ-共役によってスイッチングの方向が決定されるため、J と超分極率では物性値のスイッチングの方向が逆転することがわかった。</p> <p>第 7 章では 1 次元の分子ワイヤの概念を拡張し、横に広がった 2 次元の分子ワイヤの電子・スピン伝搬を論じている。<i>P</i>-phenylene, naphthalene, anthracene, tetracene, pentacene,そして hexacene に関してベンゾ縮環した系、縮環していない系それぞれに NN もしくは allylNN を結合させて NN 間の J の減衰定数βを決定することが出来た。<i>P</i>-phenylene, naphthalene, anthracene, tetracene, pentacene, hexacene それぞれに対し 0.41 \AA^{-1}, 0.09 \AA^{-1}, 0.32 \AA^{-1}, 0.28 \AA^{-1}, 0.20 \AA^{-1}, そして 0.15 \AA^{-1} と決定され、幅が広がるにつ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	西澤 尚平
れて不連続に減少することが示された。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ビラジカル系の交換相互作用 J の計算化学的な評価を通して閉殻分子から構成される分子ワイヤ並びに分子スイッチの性能評価手法の確立を目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。最初の 2 章では J の距離に対する減衰定数 β を DFT 計算によって系統的に調べ、 J と分子コンダクタンス(G)の β が 7 種類の分子ユニットそれぞれに対して一致することを報告している。特に高性能な電子輸送素子として近年注目を集めているポルフィリンテープの構成要素である β , *meso*, β -triply-fused porphyrin に関しては、既報の値 0.02 \AA^{-1} に対して得られた値は 0.03 \AA^{-1} であり、 J を通して G のトンネル電流に関する情報を集めるという本手法の汎用性を強く主張するものである。本 2 章により閉殻分子内のトンネル電流をビラジカル内の J を見積もることにより計算化学的に調査する手法が確立されている。第 3 章では J に対する二面角依存性をビラジカル内の二面角 θ を 15° ずつ変化させながら DFT 計算によって系統的に調べ、 $J = J_0 \cos^2 \theta$ という関係式を導いている。これは G の二面角 θ に対する式 $G = G_0 \cos^2 \theta$ に対応しており、 J と G がともに分子内のトンネル電流にその起源を有することを強く支持する結果である。第 4 章では先の 3 章で構築された手法を用いて不安定なキノイド構造の β を thiophene 上の硫黄を酸加して芳香族性を低下させた thiophene-*S,S*-dioxide を、 β を調べる分子ユニットとして用い、アリル型の NN を両端に結合させることによりキノイド構造を保持したままビラジカル内の J を計算できることを論じている。Thiophene-*S,S*-dioxide の β は 0.09 \AA^{-1} という小さな値が計算され、オレフィン構造における電子移動の β と良い一致を見せた。本研究によって一般的に不安定なキノイド構造における分子の物性の一つが解明されている。また、電子移動の研究において重要な位置を占める thiophene に比べて小さな β 値を有することからキノイド型の Thiophene-*S,S*-dioxide は導電性の分子ワイヤの有望な候補であることが示されている。第 5 章ではジアリールエテン(DAE)の開環・閉環両異性体間の J のスイッチング効率(SE)が 3-thienyl 型の DAE では最も大きく 2-thienyl 型の DAE では最も小さいことを先の 1,2,4 章で論じられている β の観点から合理的に説明することに成功している。第 6 章では非線形光学特性のひとつである第一超分極率の SE の DAE における構造依存性が論じられており、 J の SE と比較して物性値の物理的起源により最大の SE を取る π -共役のトポロジーが決定されることを示している。第 7 章では従来の一次元の分子ワイヤの概念を拡張し、二次元の分子ワイヤにおける電子・スピン輸送について論じられている。以上、本論文は、分子素子において重要な特性の一つである高効率な電子輸送のための分子設計指針を与えており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 8 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2016 年 3 月 23 日以降